

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-286

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開 昭和53年(1978)1月5日
C 08 F 297/04		26(3) D 112	7442-45	
C 08 F 2/00		26(3) D 9	7442-45	発明の数 2
C 08 F 4/48		26(3) A 271.1	7342-45	審査請求 有
C 08 F 6/02		26(3) A 101.1	7342-45	
		26(3) A 101.2	7342-45	
		26(3) A 3	7342-45	(全 10 頁)

⑭樹脂状カップリングブロック共重合体および
その製造方法

⑮特 願 昭52-71974
⑯出 願 昭52(1977)6月17日
優先権主張 ⑰1976年6月24日⑱アメリカ国
⑲699731
⑳発 明 者 アロンゾ・ゲン・エ・キチン

アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスヴィル・メドウブルツ
ク・レーン426
⑲出 願 人 ファイリツプス・ペトロリウム
・コンパニー
アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスビル(番地なし)
㉑代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

明 細 書

1 発明の名称

樹脂状カップリングブロック共重合体およびそ
の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) モノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンと
のカップリングされた樹脂状ブロック共重合体
において、該共重合体が7:1乃至8:1重量比で重合モ
ノビニル置換芳香族化合物を有し、カップリング
に先立つ該共重合体を形成する時は高分子量部及
び低分子量部から構成され、該高分子量部の重合
モノビニル置換芳香族化合物ブロックの計算値平
均分子量対該低分子量部の重合モノビニル置換芳
香族化合物ブロックのそれとの比が3乃至7の範
囲である共重合体。

(2) その比が3.5乃至4.8の範囲である上記(1)項
に従う重合体。

(3) 該高分子量部プラスそれに結合した重合ジ
エンの重合モノビニル置換芳香族化合物ブロック
の計算値平均分子量対該低分子量部プラスそれに

結合した重合ジエンの重合モノビニル置換芳香
族化合物ブロックのそれとの比が、2乃至4の範
囲である上記(1)又は(2)項に従う重合体。

(4) 該比が2.5乃至3.3の範囲である上記(3)項に
従う重合体。

(5) モノビニル置換芳香族化合物が、該モノビ
ニル置換芳香族化合物プラス該共役ジエンの合計重
量を基準として75乃至77重量%の範囲の量で
存在する上記各項いづれか一つに従う重合体。

(6) 該モノビニル置換芳香族化合物が約76重量
%の量で存在する上記(5)項に従う重合体。

(7) 該モノビニル置換芳香族化合物がスチレンで
ありそして該共役ジエンが1,4-ブタジエン、
イソプレン、又はその混合物である上記各項いづ
れか一つに従う重合体。

(8) 該組成物が少なくとも73%のショアD硬度及
び少なくとも650サイクルの曲曲寿命を有する
上記各項いづれか一つに従う重合体。

(9) モノビニル置換芳香族化合物単量体の第一の
部分を反応領域に導入し、開始剤の第一の部分

該反応領域に導入しそして該モノビニル置換芳香族化合物のその第一の部分と重合し、その後モノビニル置換芳香族化合物の第二の部分と該反応領域に導入し、第一の部分のモノビニル置換芳香族化合物と第二の部分のモノビニル置換芳香族化合物の重量比を1:1.5乃至2:1の範囲とし、開始剤の第二部分を該反応領域に導入しそして該モノビニル置換芳香族化合物の第二部分を重合し、第一の部分の開始剤は最初の該単体のモル当り2.0乃至2.7ミリモルの範囲の量で導入し、そして第二の部分の開始剤は第二の部分の単体のモル当り3乃至5ミリモルの範囲の量で導入し、少なくとも一種の共役ジエンを該反応領域に導入しそして少なくとも一種の共役ジエンを重合し、そして多官能性カップリング剤を該反応領域に導入することを特徴とする重合体の製造方法。

04 該モノビニル置換芳香族化合物が、モノビニル置換芳香族化合物及び共役ジエンの合計重量を基準として71乃至81重量%の範囲の量で重合体に導入される上記(9)項に従う方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は樹脂状カップリングブロック重合体に関する。

スチレン及びブタジエンの如き単体の逐次添加によつてブロック重合体を製造することは知られている。又モノビニル置換芳香族化合物と開始剤が共役ジエンの添加に先立つて二回又はそれ以上の追加方式で添加されそして異なるスチレンブロック結合を有する得られるジブロック鎖がその後多官能性カップリング剤でカップリングされると全く異なる型のブロック重合体が製造されることも知られている。

一般の場合のように、得られる重合体の性質は重合技術を変えることによつて変えることができる。例えばより柔軟な材料が望まれるときは、少量のモノビニル置換芳香族成分及び多量の共役ジエンを用いることができるが、しかしこれは勿論硬度の如き他の性質の悪化を起す。

本発明の一つの目的は、尚屈曲弾性及び良好な硬度両方を有するカップリング重合体を製造す

特開昭53-286(2)

03 その範囲は75乃至77重量%である上記(4)項に従う方法。

02 第一の部分のモノビニル置換芳香族化合物と第二の部分のモノビニル置換芳香族化合物の重量比が1:1乃至1.9:1の範囲内である上記(9)乃至(11)項いずれか一つに従う方法。

03 該モノビニル置換芳香族化合物がスチレンであり、そして該共役ジエンが1,3-ブタジエン、イソプレン、又はその混合物である上記(9)乃至(11)項いずれか一つに従う方法。

04 該共役ジエンが1,3-ブタジエンである上記(9)乃至(11)項いずれか一つに従う方法。

04 該開始剤の第一の部分が単体モル当り2.14乃至2.57ミリモルの範囲内の量で導入され、そして開始剤の第二部分が単体モル当り3.66乃至4.93ミリモルの範囲内の量で導入される上記(9)乃至(11)項いずれか一つに従う方法。

04 該カップリング剤が分子重量当り約4エポキシ基を含有するエポキシ化大豆油である上記(9)乃至(11)項いずれか一つに従う方法。

ることである。

本発明に従えば、開始剤及びモノビニル置換芳香族化合物の第一及び第二の添加によつて製造される族中のモノビニル置換芳香族化合物ブロックの計算平均分子量を基準とした比が3乃至7の範囲である、71乃至81重量%モノビニル置換芳香族化合物を有する生成物を得るために、モノビニル置換芳香族化合物及び開始剤の多量添加を用い樹脂状モノビニル置換芳香族化合物/共役ジエン重合体が製造される。

樹脂状分岐ブロック重合体の製造は、Kitchen等の米国特許第3,639,517号(1972年2月1日発行)に広く記載されており、その記載はこの明細書に参照として導入する。本発明は、以下に詳細に記述するように、3乃至7の範囲内の、第一及び第二の開始剤添加によつて製造される重合体中のモノビニル置換芳香族化合物ブロックの計算平均分子量の比についてKitchen等の基本的記述の改良を示す。

使用されるモノビニル置換芳香族成分単体、

共役ジエン単量体、及び開始剤は、特に以下に註記するものを除きその配合方法にある如く該 Kitchen 等特許に記載されたものと同じである。

要するに、重合はステレンの如きモノビニル置換芳香族成分単量体と有機リチウム開始剤と一緒の第一の添加でリチウム原子で末端終結されたモノビニル置換芳香族成分重合体ブロックの端を製造し、続いて追加の開始剤及び追加のモノビニル置換芳香族化合物単量体を導入し同様にリチウム原子で末端終結したモノビニル置換芳香族成分重合体ブロックの第二の端を製造することを旨とする。その後共役ジエン単量体か導入され、モノビニル置換芳香族化合物単量体及び開始剤の多量添加によつて異なる長さの重合体分子を有するリチウム原子で末端終結されたモノビニル置換芳香族成分-ジエンブロックから成る塊を形成する。その後分子当たり少なくとも三つの官能基を有する多官能性カップリング剤を用いこれらの複数の塊を一様に結合し、末端重合モノビニル置換芳香族成分ブロックを有する重合体分子を形成する。

ぶん異なる結果を示すであろう。しかし、通常の重合体と比較した本発明重合体についての相対的改良は、ヒンジ厚に関係なく約同じである。

例えば約76重量%重合ステレンを含有する通常の分岐ブロック共重合体は、約69のショアD硬度を有し、一方同じ重量%重合ステレンを含有する本発明重合体は、約73乃至75のショアD硬度値と、同様に改良された積分ヒンジ屈曲寿命を有する。この成形製品は、使用中起る合体又はかさねを減少させるために出米るだけ高硬度値を有することが望ましい。

本発明のスター重合体中の重合モノビニル置換芳香族化合物ブロックの分子量の制製は、重合中用いられる開始剤の量によつて選ぜられる。良好な結果は、約1:1.5乃至2:1、好ましくは1:1乃至約1.9:1の範囲の第一部分は第二の部分のステレン重量比を用いることによつてステレンの二つの部分を用いるときに得られる。良好な結果は、約0.5:1乃至約1.5:1、好ましくは0.67:1乃至1:1の範囲の開始剤の第一の部

特開昭53-226(3)

必要と好ましい重合モノビニル置換芳香族化合物ブロック連鎖が良好な物性及び約75又はそれ以上のD硬度値を保持しながら本質的により大きなヒンジ(継ぎ目)屈曲寿命を達成する限り、本発明の差違を形成する。

本発明の関連における実質的に大きなヒンジ屈曲寿命とは、7乃至77重量%モノビニル置換芳香族化合物含量を有する重合体については約650乃至約1000又はそれ以上、そして78乃至81重量%モノビニル置換芳香族化合物含量を有するものについては200乃至650の範囲の合計サイクルを意味する。同じモノビニル置換芳香族化合物含量で、しかしブロックの二つの端中のモノビニル置換芳香族官能ブロック長さの特定比内にない分岐ブロック共重合体(通常の分岐ブロック共重合体)から成形される内部ヒンジを有する製品は、ずつと低い屈曲寿命を示す。上記の値を確立するのに用いられる試験試料のヒンジの厚さはすべての例で約0.020インチ(0.05cm)であつた。異なるヒンジ厚を有する試料はいく

分第二の部分の重量比で得られる。

本発明の重合体は更に以下の如く特徴づけられる。単量体及び開始剤の第一の添加及び共役ジエン添加によつて製造される比較的高分子重ジブロック重合体中のステレン含量は、90重量%より低く、好ましくは80~89、更に好ましくは84乃至85重量%と計算される。単量体及び開始剤の第二の添加及び共役ジエン添加の結果として製造される比較的低分子重ジブロック重合体中の重合ステレン含量は、46重量%より大きく、好ましくは47乃至70、更に好ましくは49乃至67重量%である。

高及び低分子重部分(各々第一及び第二の開始剤及びステレン添加から得られる部分)中のステレンブロックの計算数平均分子量の比は、5乃至7、好ましくは3.5乃至4.8である。各々高及び低分子重部分の合計モノビニル置換芳香族化合物-ジエンブロックの計算数平均分子量の比は、4.5より小さく、好ましくは2乃至4、更に好ましくは2.5乃至3.3である。

共重合率は、71乃至81の範囲内、更に好ましくは75乃至77、最も好ましくは約76重量部の合計重量部モノビニル置換芳香族化合物含量を有する。

第一の添加での開始剤含量として、この添加における単量体モル当り2.0乃至2.7、好ましくは2.14乃至2.57ミリモルの範囲を、そして第二の添加におけるモノビニル置換芳香族化合物単量体モル当り3乃至5、好ましくは3.66乃至4.93ミリモルの範囲内の第二の添加の開始剤量を用いることによつて、これらの任意の組合せが選ばれる。

部 THF を含有する約93重量部の合計シクロヘキサンを約100°F (38°C) に予備加熱しそして反応器に仕込んだ。残ったシクロヘキサンは、反応器に残って加えられる単量体の部分の溶媒又はフラッシュ液流として消費した。ステレン及び開始剤の二つの分離した仕込みをもつことが必須である。しかしこれらのステレンの二つの仕込みの各々を加える正確な方法は、変えることができる。最も単純な方法は、単純に第一の仕込みのすべてを一時にそして第二のもののすべてを一時に加えることである。一方一つ又は両方を連続的に又は逐次添加的に加えることができる。逐次添加、特に第二の開始剤添加と一緒の仕込の利点は、各添加から得られるピーク温度を本方法で望ましいと判つた約180°F (82°C) 以下に限定することである。本例で実際に用いられる方法は以下の如くである。シクロヘキサンの仕込み後、ステレンの第一の部分を仕込みそして次にロ-ブチルリチウム開始剤の第一の部分を仕込んだ。次に開始剤の第二の部分を仕込みそしてステレン単量体の第

特開昭53-286(4)

実施例

前記 Kitchen 等特許に広範に記載された如くして対照例樹脂を調製した。第一の添加で比較的多い開始剤をそして第二の添加でそれを比較的少なく用いて本発明の実験を行なつた。

以下の一般的仕込順序に従つて5ガロン(0.019 m³) 攪拌反応器で重合体を調製した。

100重量部単量体当り(PHM) 0.025重量部テトラヒドロフラン(THF)を含有するシクロヘキサン

ステレン、第一の部分

ロ-ブチルリチウム溶液、第一の部分、シクロヘキサン中約10wt、多

ロ-ブチル溶液、第二の部分

ステレン、第二の部分

共役ジエン

エポキシ化大豆油溶液(0.50g油/ccシクロヘキサン)

水、0.2 PHM

CO₂、0.1 PHM

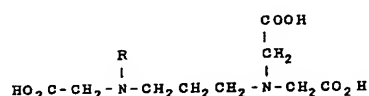
抗酸化剤、シクロヘキサン溶液。

100重量部単量体当り(PHM) 0.025重量

二の部分を仕込んだ。第一のステレン部分及び第二のステレン部分を約10-20分間重合させた。ステレン重合中に達したピーク温度は、種々の実験について約160乃至175°F (71-79°C) に達した。共役ジエン、好ましくは1,3-ブタジエン、又は共役ジエン類(二種以上が用いられるときは第二のものはイソプレン)を次に仕込んだ。各ジエンは一つの追加仕込みで別々に仕込んだ。ジエン(類)の合計重合時間は約20-40分間に達しそしてピーク温度は平均約214°F (101°C) に達した。ジエン仕込みの重合に続いて、重合体セメントを約214°F に保ちながら、0.5 PHM の量のエポキシ化大豆油の溶液を加えた。カップリング反応を起させるのに約20分間の時間要した。この時点での反応器中の固形分含量は平均約30-35%であつた。エポキシ化大豆油は約1,000の分子量を有しそして分子重量当り約4エポキシ基を含有した。カップリング反応に続いて、重合体溶液をカップリング温度に保ちながら約0.2 PHM 水とそして約0.1 PHM CO₂ と約

10分間接触した。その後抗酸化剤溶液を反応器に加えそして内容物と混合した。内容物を約315-330°F (157-166°C) に加熱しそして溶媒をフラッシュすることによつて樹脂を回収した。

約1.5 PHM トリス(ノニルフエニル)ホスファイト及び約0.5 PHM 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフエノール(BHT)又は約0.5 PHM BHT及び約1.5 PHM Geltrolのいずれかから成る安定剤系を用いて重合体に安定性を与えた。Geltrolは、式



(ただし式中RはC₁₄、C₁₆、又はC₁₈アルキル基のいずれかである)を有するグリシンである。例としては、N-オクタデシル-N'-(カルボキシメチル)-トリメチレンジグリシンである。これらの化合物は、各々121、2566 Federal

特開昭53-286(5)

Register (1969年12月20日)、54 F. R.

19972 Subpart F—Food Additives—62及び62、1頁に記載されている。これらの例では、約0.5 PHM BHTと一緒に1.5 PHMを用いたが同様にこの安定剤を立体障害フェノール及び有機ホスファイト両方と組合せて用いることができる。かかる例では、グリシンはホスファイトの重量を基準として1-50、好ましくは25-37重量%の範囲の量で存在する。重合体中のホスファイト及びグリシンの合計量は、重合体の重量を基準として0.2乃至5、好ましくは0.5乃至2重量%の範囲のこの混合物である。フェノールは、重合体の重量を基準として0.05乃至5、好ましくは0.1乃至1重量%の範囲内の量で存在する。

用いた開始剤及び単量体の量、各樹脂のブロック連鎖、計算数平均分子量及び高分子量ブロック対低分子量ブロックの計算比を第I表に示す。分子量は、便宜上触媒濃度0水準を仮定して計算する。

第I表の重合体についての選択された物性を第I A表に示す。各実験番号を付した第I A表の重

合体は、同じ実験番号の第I表のそれに相当する。

内部ヒンジ寿命測定用の試験片を、約425°F (218°C)の熔融温度での射出成形によつてして約6,000乃至約8,000 psi (41.4-55 MPa)の射出圧で調製した。各試験片は、約3.5"長さ(8.9 cm)、1"巾(2.5 cm)及び0.08"厚(0.2 cm)であつた。頂部及び底部に巻かれ、試験片の全巾に互つて延げられたV-型くぼみを一端から約0.4" (1 cm)につけた。くぼみの頂部巾は約0.16" (0.4 cm)でありそしてこれは約0.06" (0.15 cm)深さであつた。かくしてヒンジを形成するウェブの最小厚は約0.02" (0.05 cm)であつた。各試験片は、ヒンジでまづぐにはさみそしてTinius Olsen 耐折曲げ試験機(Folding Endurance Tester) 中約1サイクル/秒の速度で1.5 kgの応力を用いヒンジがこわれる迄それを180°に屈曲することによつて屈曲寿命を評価した。第I A表に示されるヒンジ寿命は、重合体試料当り10試験片について試験した平均を要す。

第 I 表

特開昭53-286(6)

重合の詳細及び測定した性質

実験番号	1	2	3 ⁽¹⁾	4	5	6
ステレン、PHM 第一添加	56	40	58	57	53	38
ステレン、PHM 第二添加	24	40	20	19	23	38
NBL、第一添加 ⁽²⁾	0.872	2.44	1.06	0.942	1.01	2.55
NBL、第二添加 ⁽²⁾	7.45	3.66	9.79	9.84	8.51	3.86
ジエン、PHM						
ブタジエン	20	20	22	24	24	24
イソプレン	0	0	0	0	0	0
ブロック連鎖、カップリング前	S-B	S-B	S-B	S-B	S-B	S-B
測定分子量						
ポリステレン、第一添加から	131,910	64,350	104,730	117,770	103,400	67,100
第二添加から	10,900	18,170	8,060	8,200	9,420	17,550
HMW(3) S-D ブロック	140,000	73,420	113,600	128,080	113,300	77,780
LMW(4) S-D ブロック	20,000	27,270	16,940	18,560	19,250	28,620
S/D比						
HMW 部分	94/6	88/12	92/8	92/8	91/9	86/14
LMW 部分	54/46	67/33	48/52	44/56	49/51	61/39
ブロック比、高/低 ⁽⁵⁾						
ポリステレンのみ	12.7	3.5	13.0	14.4	10.9	3.8
S/D	7.0	2.7	6.7	6.9	5.9	2.7
備考	対照例	本発明例	対照例	対照例	対照例	本発明例

(1) 合計単量体重量は実験3及び4で2500g、実験9で2900g、他はすべて3000gに等しかった。

(2) 各ステレン添加に於けるステレンモル当りのロ-ブチル リチウムミリモル。

(3) 重合高分子量ステレン-ジエンブロック、

(4) 重合低分子量ステレン-ジエンブロック、

(5) 測定数平均分子量、

特開昭53-286(7)

第 I 表 (つづき)

重合の詳細及び測定性質

実験番号	7	8	9	10	11
ステレン、PHM第一添加	38	45.6	53	53	38
ステレン、PHM第二添加	38	30.4	23	23	38
NBL、第一添加 ⁽²⁾	2.57	2.14	2.14	0.859	2.57
NBL、第二添加 ⁽²⁾	3.86	4.83	4.93	7.78	3.86
ジエン、PHM ブタジエン	24	24	24	19	19
イソブレン	0	0	0	5	5
ブロック連鎖、カップリング前	S-B	S-B	S-B	S-I-B	S-I-B
測定分子量					
ポリステレン、第一添加から	57,000	61,890	58,440	132,920	57,000
第二添加から	16,290	13,020	10,410	10,620	16,290
HMW ⁽³⁾ S-D ブロック	67,290	72,140	69,310	144,000	67,290
LMW ⁽⁴⁾ S-D ブロック	26,570	23,300	21,280	21,690	26,570
S/D比					
HMW 部分	85/15	86/14	84/16	92/8	85/15
LMW 部分	61/39	56/44	49/51	49/51	61/39
ブロック比、高/低 ⁽⁵⁾	3.5	4.8	5.6	12.5	3.5
ポリステレンのみ	2.5	3.1	3.3	6.6	2.5
S/D					
備考	本発明例	本発明例	本発明例	対照例	本発明例

(1) 合計単量体重量は実験3及び4で2500g、実験9で2900g、他はすべて3000gに等しかった。

(2) 各ステレン添加でステレンモル当りのロ-ブナル リチウムミリモル。

(3) 重合高分子量ステレン-ジエン ブロック

(4) 重合低分子量ステレン-ジエン ブロック

(5) 測定数平均分子量

特開昭53-286(8)

第 I A 表

試料樹脂の物性

実験 No	溶 融 流れ ^(a)	硬 度 ショア D	屈曲モジュラス ^(b)		抗張力 psi	収率 ^(c) MPa	伸び ^(c) %	繰 番 屈 曲 寿命、サイクル	備 考
			psi $\times 10^{-5}$	MPa					
1	5.9	74	275	1896	4200	28.96	28	123	対 照 例
2	8.8	75	242	1669	3880	26.75	10	303	本 発 明 例
3	5.5	75	238	1641	3280	11.31	164	241	対 照 例
4	5.9	69	221	1524	3000	20.68	167	496	対 照 例
5	5.8	71	230	1586	3270	11.27	144	508	対 照 例
6	8.0	75	213	1469	3330	22.96	7	932	本 発 明 例
7	7.2	74	215	1482	3570	24.61	12	925	,
8	8.2	74	215	1482	3600	24.82	6	997	,
9	7.6	73	215	1482	3730	25.72	7	929	,
10	5.2	69	232	1600	3110	11.03	150	451	対 照 例
11	8.8	74	227	1565	3420	23.58	11	814	本 発 明 例

a) ASTM D1238 - 73、条件G

b) ASTM D 790 - 71

c) ASTM D 638 - 72、0.2 インチ/分

表中に表わされたデータは、対照例実験 1 におけるかかる重合体に典型的な物性を有する 80 重量%の重合スチレンを含有する通常の分岐ブロック共重合体を示す。これは約 123 サイクルのヒンジ屈曲寿命及び 74 のショア D 硬度を有する。本発明実験 2 は、本発明の範囲内のブロック重量の比を有する重合体を与えるために開始剤量を調整する結果として屈曲寿命の実質的により高い値を示す。対照例実験 3 乃至 4 は、硬度を犠牲にするがジエン含量を増加させることによつて屈曲寿命を改良することができることを示す。対照例実験 5 の重合体は、従来技術の最適条件と考える通常の分岐ブロック共重合体を示す。この重合体は対照例 1 よりもよい屈曲寿命を有するが、しかし硬度が犠牲にされる(71 対 74)。実験 6 乃至 9 の本発明重合体は、第一のスチレン仕込みを減少させるか及び/又は反応器への第一の開始剤仕込みを増大させるかいずれかによつて調整した。この効果は、通常の分岐ブロック共重合体の約 120,000 乃至 150,000 の計算値から通常

の重合体のその約 50%の本発明重合体の値に、高分子量部分の計算平均分子量を低下させることである。更に、低分子量部分の調整に加えられる開始剤の量は通常の重合方法に比較して減らされる。この効果は、低分子量部分の計算平均分子量を増大する。かくして、高分子量部分対低分子量部分の計算ポリスチレン(又はポリスチレン-ポリジエン)比は、通常の重合体についての 10.9 - 14.4 (5.9 - 6.9) に対比して、本発明重合体について 3.5 - 4.8 (2.5 - 3.3) の範囲である。() 内の数字は、相当するポリスチレン-ポリジエンブロック比の計算比を表わす。かくして、本発明重合体の低ブロック MW 比は高ヒンジ屈曲寿命に関係する。対照例重合体は、高ブロック MW 比を有しそして実質的により低いヒンジ屈曲寿命を示す。

対照例実験 10 及び本発明実験 11 は、ブタジエンの一部がもう一つの他のジエン、イソプレンで置換されたときに同じ利点をもたらしことを示す。

特開昭53-286(9)

数平均分子量の計算は、用いられる開始剤及び単量体に基づいて、そして触媒毒が存在せずして第二の開始剤仕込みの開始速度が第一のその開始速度と同じであるとする仮定のもとに行なわれる。これは当業者に知られている。

以下の第II表には、本発明を更によく説明するために第I及びIA表からの選択データを要約する。

第II表

	ステレン、PHM		NBL、PHM		ジエン、PHM	S/D比、HMW部分	ポリスチレンブロック比 高/低	屈曲寿命		硬度、 シロアD
	第一	第二	第一	第二				サイクル	対照例	
1	56	24	0.050	0.110	20	94/6	20.6	123	対照例	74
2	40	40	0.060	0.090	20	88/12	3.5	303	本発明	75
3	53	23	0.033	0.12	24	91/9	10.9	508	対照例	71
4	53	23	0.070	0.070	24	84/16	3.6	929	本発明	73

みられるように、第一の部分に0.030部の開始剤と共に加えられた56部のステレン、第二の部分に0.110部の開始剤と共に加えられた24部のステレンを有する、80重量%の合計重合ステレン含量及び20重量%の合計重合ブタジエン含量の通常の分岐ブロック共重合体を表わす実験1は、非常に劣った屈曲寿命の重合体を与えた。本発明実験2は同じ合計量のステレン及びブタジエンを用いたが、対照例実験1と比較して88乃至12の高分子量部分(40部のステレン及び0.060部の開始剤の添加から得られる部分)のポリステレン対ポリジエン重量比を有する共重合体比を与えるように、第一の部分ではより少ないステレンとより多い開始剤をそして第二の部分ではより多いステレンとより少ない開始剤を用いた。この重合体は、同様に3.5の高分子量部分(第一の添加で製造された)対低分子量部分(第二の添加で製造された)のポリステレンブロックの数平均分子量比を有した。みられるように、硬度はわずかに良く屈曲寿命が2倍以上優れている。

対照例実験5は、ステレン対ブタジエン(76対24)の最適重量比即ち通常の分岐ブロック重合体(53/23)について第一及び第二の部分のステレン添加の最適重量比であると考えられているものを用いる。この重合体は、対照例1より良好な屈曲寿命を示すが、しかし硬度を実質的に犠牲にする。対照例実験5は、非常に増大した屈曲寿命及び良好な屈曲寿命に関連して普通に予想される低下する硬度ではなく増大した硬度を示す同量の重合ジエン量の本発明実験9と比較される。同量の重合ジエンで何故屈曲寿命が改良されそして硬度低下がなく事実硬度の改良さえあるのか、明確な説明はない。

共重合体の高分子量部分の重合ステレン対ジエン重量比は、以下の如くして変わることには注意すべきである。

第一部分のステレン及び開始剤の添加は、各々の鎖が比較的分子量の高いその一端にリチウム原子を有する一連の「リビング」ポリステレン鎖を生成させる。第二の開始剤及びステレンが添加さ

特開昭53-286(10)

れると、第一の添加から得られるもの程大きな長さには生長しない各々リチウム原子が末端結合した新しい鎖が形成される。かくして第一添加から得られる長鎖と第二添加から得られる短鎖との混合物となる。ジエンの導入によつて、ジエンはリチウム原子に隣接する各鎖の末端に加えられる。かくして表の欄に示したS/D比、高分子量部分は、単量体の第一の添加から形成されるポリステレン鎖の末端へのジエンの重合から得られる鎖中のステレン対ジエンの重量比を表わす。欄の「ポリステレンブロック比、高/低」は、単純に第一の開始剤添加によつて形成される鎖の高分子量部分中のポリステレンブロックの計算数平均分子量対第二の開始剤添加によつて形成される鎖中のポリステレンブロックの計算数平均分子量の比を意味する。これらの値はすべて最終生成物を形成するためのカップリング前の重合体鎖についてのものである。

代理人 浅 村 昭
外 3 名